

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-101162

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/38		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	1 0 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-268166

(22)出願日 平成5年(1993)9月30日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 大西 二郎

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 山崎 昌保

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 小西 淳美

(54)【発明の名称】 熱転写受像シート

(57)【要約】

【目的】 印字感度や画像濃度を向上させ、また保存時の耐久性をもった熱転写受像シートを作成することを目的とする。

【構成】 基材シートの少なくとも一方の面に、樹脂と脂肪酸を含有する受容層を形成することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材シートの少なくとも一方の面に、樹脂と脂肪酸を含有する受容層を形成することを特徴とする熱転写受像シート。

【請求項2】 該脂肪酸の融点が、50℃以上であることを特徴とする請求項1記載の熱転写受像シート。

【請求項3】 該脂肪酸は、該樹脂100重量部に対し、0.1～20重量部含有することを特徴とする請求項1記載の熱転写受像シート。

【請求項4】 該熱転写受像シートが、OHP用シートであることを特徴とする請求項1記載の熱転写受像シート。

【請求項5】 該受容層中に、下記一般式(1)で示すキレート硬化剤またはアルコレートを少なくとも1種含有することを特徴とする請求項1記載の熱転写受像シート。

【化1】  $(R-O)_n-M(X)_m$ 。

一般式(1)

R: アルキル基、アリール基、又は水素など

M: 金属(チタン、アルミニウム、ジルコニウム)

$m+n=3$  または 4

X: ①グリコール ②β-ジケトン ③ヒドロキシカルボン酸

④ケトエステル ⑤ケトアルコール

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱転写シートと重ね合わせて使用される熱転写受像シートに関し、さらに詳しくは、透明PET基材のような硬い基材を使用した場合や、受容層中に硬化剤を含有させたために、染料染色性が劣ってしまった熱転写受像シートにおいても、高感度、高濃度、高保存性を付与することを目的とする。

【0002】

【従来の技術】 従来、種々の熱転写記録方法が知られているが、それらの中でも、昇華性の染料を含有する熱転写層をポリエステルフィルム等の支持体上に形成した熱転写シートを、サーマルヘッドやレーザー等の加熱媒体によって加熱することにより、被記録物上に染料画像を形成する昇華転写記録方式は、種々の分野における情報記録手段として利用されている。この方式によれば、極めて短時間の加熱により原稿のフルカラー画像を表現することができ、また得られた画像は、非常に鮮明でかつ透明性に優れているため、中間色の再現性や階調性に優れ、フルカラー写真画像に匹敵する高品質の画像を形成することができる。被記録物としては、紙やプラスチックフィルムを基材とし、その上に染料染色性のある樹脂層からなる受容層を形成したものを使用している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、基材が硬い場合、特に、オーバーヘッドプロジェクター(以下OH

P)などの投影装置に用いる透過型原稿用に昇華転写画像を形成する場合は、100μm程度の厚さのポリエチレンテレフタレート(PET)等を基材として使用しているが、このような基材は特にクッション性が低く、染料の転写性が低くなるため、感度が悪く、また印字濃度も低い画像しか得られないということがある。

【0004】 また、画像形成時の加熱による、画像受像面の粗面化を抑えるために、受容層中に、各種の硬化剤を添加して、受容層の耐熱性を向上させることにより、受容層面の粗面化を防止する方法が考えられているが、この場合には、上記の問題に加えて、染料画像保存性の低下、特に耐光性が低下してしまうという問題点が発生する。

【0005】 従って、本発明においては、上記従来技術の問題点を解決し、高感度、高濃度、高保存性を有する熱転写シートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明においては、熱転写受像シートの受容層中に、添加剤として脂肪酸を含有することにより、上記の問題点を解決する。即ち本発明の被熱転写シートは、基材シートの少なくとも一方の面に、樹脂と脂肪酸を含有する受容層を形成することを特徴とする熱転写受像シートである。

【0007】

【作用】 受容層中に、脂肪酸を含有させることにより、感度や画像濃度が向上し、また形成した画像の高保存性を得ることができる。

【0008】 以下に本発明の熱転写受像シートについて詳述する。

(基材) 基材は受容層を保持するという役割を有するとともに、熱転写時には熱が加えられるため、加熱された状態でも取扱い上支障のない程度の機械的強度を有することが望ましい。このような基材の材料は特に限定されず、例えば、コンデンサーペーパー、グラシン紙、硫酸紙、またはサイズ度の高い紙、合成紙(ポリオレフィン系、ポリスチレン系)、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等、セルロース繊維紙、あるいはポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、セルロース誘導体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン・エチレン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレ

ン、ポリビニリデンフルオライド等のフィルムが挙げられ、また、これらの合成樹脂に白色顔料や充填剤を加えて成膜した白色不透明フィルムあるいは発泡させた発泡シートも使用でき、特に限定されない。

【0009】また、上記基材シートの任意の組み合わせによる積層体も使用できる。代表的な例として、セルローズ繊維紙と合成紙あるいはセルロース繊維紙とプラスチックフィルムとの合成紙が挙げられる。

【0010】とくにOHP用シートとして使用する場合には、上記のシートより、透明なものを選択して使用すればよい。これらの基材の厚みは、通常3~200 $\mu$ m程度である。また、上記基材とその上に設ける層との密着性が乏しい場合には、その表面にプライマー処理やコロナ放電処理を施すのが好ましい。

【0011】(受像層) 上記基材上に設ける受容層は、加熱された際に熱転写シートから移行してくる染料を受容し、形成された画像を維持するためのものである。受容層を形成するための樹脂としては、例えば、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ポリマー、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルエステル等のビニル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、等のポリエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、上記樹脂の共重合体、エチレンやプロピレン等のオレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体系樹脂、アイオノマー、セルロースアセテート等のセルロース系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等が挙げられる。

【0012】上記受容層は、単層に形成してもよく、又、多層構成としてもよい。また、受像層中に、ポリイソシアネート化合物、ポリメチロール化合物、エポキシ化合物、または一般式(1)にて示されるキレート化合物、等の硬化剤を含有する場合には、硬化剤と反応する反応基、例えば水酸基、カルボン酸、アミノ基等の反応基を上述の樹脂に変性または付加させた樹脂を少なくとも1種類含む必要がある。この反応基を有する樹脂の一部と硬化剤が、および/または硬化剤同士が架橋することにより、印字時における表面の荒れを抑制することができる。また、受容層中に、紫外線吸収剤、耐光化剤等の添加剤を添加しても、受容層の一部が硬化していることにより、該添加剤の悪影響を受け難いというメリットもある。この場合、硬化剤を含有する受容層を基材上に形成した後、その上に、硬化剤を含有しない受容層を設けることができ、あらゆる受容層用樹脂の組合せが可能であるが、最外層のコート量は1.5 $g/m^2$ 以下、特に好ましくは1.0 $g/m^2$ 以下にする必要がある。コート量を1.5 $g/m^2$ 以上にすると、高濃度印画部での受容層表面の粗面化が防止できなくなる。

【0013】本願発明の、受容層中に添加する脂肪酸と

しては、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の2種類があり、飽和脂肪酸はさらに直鎖構造のものと、アルキル基等の側鎖を有するものに分けられる。受容層中に脂肪酸を添加することにより、画像形成時の感度および濃度を向上させることができる。特に好ましいものは直鎖構造の、融点が50℃以上100℃以下の飽和脂肪酸であり、炭素数14以上のものがこれに該当する。具体的な化合物とその融点を挙げると、ミリスチン酸(58℃)、ペンタデシル酸(53~54℃)、パルミチン酸(63~64℃)、ヘプタデシル酸(60~61℃)、ステアリン酸(71.5~72℃)、ノナデカン酸(68.7℃)、アラキン酸(77℃)、ベヘン酸(81~82℃)、リグノセリン酸(83.5℃)、セロチン酸(87.9℃)、ヘプタコン酸(82℃)、モンタン酸(89.3℃)、メリシン酸(93~94℃)、ラクセル酸(95~96℃)等がある。

【0014】融点が50℃以下の脂肪酸を用いた受容層は、印字時に熱転写シートの染料層と熱融着を起こしやすく、その結果、受容層表面がマット化するという問題が生じることがある。また、画像の保存性も悪くなる。融点が100℃以上の脂肪酸は、溶解性が悪くなり、受容層が白濁してしまい、特にOHP用のシートには不向きである。使用される脂肪酸は、上記及び/または上記以外のなかから少なくとも1種類以上選択されるが、その含有量は受容層全体の0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%が望ましい。0.1重量%以下では、脂肪酸添加の効果が得られず、また、20重量%以上添加した場合には、受容層の表面に脂肪酸がブリードアウトしてきたり、層分離して、白濁する上に、染料層との熱融着を引き起こしやすくなる。

【0015】受容層の白色度を向上させて転写画像の鮮明度を更に高める目的で、酸化チタン、酸化亜鉛、カオリンクレイ、炭酸カルシウム、微粉末シリカ等の顔料や充填剤を添加することができる。但し、OHP用シートの場合には、顔料や添加剤の添加量は、OHP用として必要な透明性を失わない程度とする。

【0016】上記の受容層は、樹脂に必要な添加剤を加えたものを、適当な有機溶剤に溶解したり、或いは有機溶剤や水に分散した分散液を、例えばグラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等の形成手段により塗布・乾燥して形成される。以上の如く形成される受容層は任意の厚さでよいが、一般的には1~50 $\mu$ mの厚さである。

【0017】また、熱転写受像シートの裏面には、シートの機械搬送性向上、カール防止、帯電防止等の為に、裏面層を設けることもできる。帯電防止層としては、脂肪酸エステル、硫酸エステル、磷酸エステル、アミド類、4級アンモニウム塩、ベタイン類、アミノ酸類、アクリル系樹脂、エチレンオキサイド付加物などが有効に使用される。帯電防止剤の使用量は、帯電防止剤を添加

5

する層、及び、帯電防止剤の種類によって異なるが、いずれの場合にも熱転写受像シートの表面抵抗が $10^8 \sim 10^{12} \Omega/\text{cm}^2$  になる範囲であって、量的には $0.01 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$  の使用量が好ましい。帯電防止剤の使用量が $0.01 \text{ g/m}^2$  以下では、帯電防止効果が不十分であり、一方 $3.0 \text{ g/m}^2$  以上では多すぎて不経済であり、またベタつきなどの問題が発生する場合がある。

【0018】上記の如き熱転写受像シートを使用して熱転写をおこなう際に使用する熱転写シートとしては、昇華転写記録方式において使用する昇華型熱転写シートのほか、顔料等を熱溶解するバインダーにて担持した熱溶解インキ層を、基材上に形成塗布し、加熱によって該インキ層ごと被転写物に転写する、熱溶解型熱転写シートを使用してもよい。

#### 受容層形成用組成物1

ポリエステル樹脂（パイロン200、東洋紡績社製）	50重量部
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体（VAGH、ユニオンカーバイド社製）	50重量部
アミノ変性シリコーン（KF-393、信越化学工業社製）	3重量部
エポキシ変性シリコーン（X-22-343、信越化学工業社製）	3重量部
ステアリン酸（炭素数18、沸点 $232^\circ\text{C}$ 、融点 $72^\circ\text{C}$ ）	5重量部
トルエン	300重量部
メチルエチルケトン	300重量部

【0021】（実施例2）厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエテルフィルム（東レ製、ルミラー）の透明基材シートに、下記の組成物からなる受容層を、ロールコート法により※

#### 受容層形成用組成物2

ポリエステル樹脂（パイロン200、東洋紡績社製）	50重量部
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体（VAGH、ユニオンカーバイド社製）	50重量部
アミノ変性シリコーン（KF-393、信越化学工業社製）	3重量部
エポキシ変性シリコーン（X-22-343、信越化学工業社製）	3重量部
べヘン酸（炭素数22、沸点 $262 \sim 265^\circ\text{C}$ 、融点 $82^\circ\text{C}$ ）	5重量部
トルエン	300重量部
メチルエチルケトン	300重量部

【0022】（実施例3）厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（東レ製、ルミラー）の透明基材シートに、下記の組成物からなる受容層を、ロールコート法により★

#### 受容層形成用組成物3

ポリエステル樹脂（パイロン200、東洋紡績社製）	50重量部
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体（VAGH、ユニオンカーバイド社製）	50重量部
アミノ変性シリコーン（KF-393、信越化学工業社製）	3重量部
エポキシ変性シリコーン（X-22-343、信越化学工業社製）	3重量部
ステアリン酸（炭素数18、沸点 $232^\circ\text{C}$ 、融点 $72^\circ\text{C}$ ）	5重量部
キレート硬化剤（オルガチックスTC-100、松本交商社製）	5重量部
トルエン	300重量部
メチルエチルケトン	300重量部

【0023】（実施例4）厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（東レ製、ルミラー）の透明基材シートに、

6

\*【0019】また、熱転写時の熱エネルギーの付与手段は、従来公知の付与手段がいずれも使用でき、例えば、サーマルプリンター（例えば日立製作所製、ビデオプリンターVY-100）等の記録装置によって、記録時間をコントロールすることにより、 $5 \sim 100 \text{ mJ/mm}^2$  程度の熱エネルギーを付与することによって所期の目的を十分に達成することができる。

【0020】

【実施例】以下に、本発明を使用した例を詳述する。

（実施例1）

熱転写受像シートの作成

厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（東レ製、ルミラー）の透明基材シートに、下記の組成物からなる受容層を、ロールコート法により形成した。コート量は、 $3.5 \text{ g/m}^2$ （乾燥時）である。

※形成した。コート量は $3.5 \text{ g/m}^2$ （乾燥時）である。

★形成した。コート量は、 $3.5 \text{ g/m}^2$ （乾燥時）である。

下記の組成物からなる受像用最内層1を、ロールコート \*時)である。

法により形成した。コート量は、2.7 g/m<sup>2</sup> (乾燥\*

受像用最内層1

ポリエステル樹脂 (パイロン200、東洋紡績社製) 50重量部

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (VAGH、ユニオンカーバイド社製)

50重量部

アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業社製) 3重量部

エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業社製) 3重量部

ステアリン酸 (炭素数18、沸点232℃、融点72℃) 5重量部

キレート硬化剤 (オルガチックスTC-100、松本交商社製) 5重量部

トルエン 300重量部

メチルエチルケトン 300重量部

さらに、受像用最内層1の上に、下記組成の受像用最外 ※8 g/m<sup>2</sup> (乾燥時)である。

層1をロールコート法により形成した。コート量は0. ※

受像用最外層1

ポリエステル樹脂 (パイロン200、東洋紡績社製) 50重量部

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (VAGH、ユニオンカーバイド社製)

50重量部

アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業社製) 3重量部

エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業社製) 3重量部

トルエン 300重量部

メチルエチルケトン 300重量部

【0024】(実施例5)厚さ100 μmのポリエステル ★形成した。コート量は、3.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥時)であ  
ルフィルム (東レ製、ルミラー) の透明基材シートに、 る。

下記の組成物からなる受容層を、ロールコート法により★

受容層形成用組成物4

ポリエステル樹脂 (パイロン200、東洋紡績社製) 50重量部

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (VAGH、ユニオンカーバイド社製)

50重量部

アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業社製) 3重量部

エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業社製) 3重量部

ステアリン酸 (炭素数18、沸点232℃、融点72℃) 15重量部

トルエン 300重量部

メチルエチルケトン 300重量部

【0025】(実施例6)厚さ100 μmのポリエステル ☆形成した。コート量は、3.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥時)であ  
ルフィルム (東レ製、ルミラー) の透明基材シートに、 る。

下記の組成物からなる受容層を、ロールコート法により☆

受容層形成用組成物5

ポリエステル樹脂 (パイロン200、東洋紡績社製) 50重量部

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (VAGH、ユニオンカーバイド社製)

50重量部

アミノ変性シリコーン (KF-393、信越化学工業社製) 3重量部

エポキシ変性シリコーン (X-22-343、信越化学工業社製) 3重量部

ウンデシル酸 (炭素数11、沸点164℃、融点28.6℃) 5重量部

トルエン 300重量部

メチルエチルケトン 300重量部

【0026】(実施例7)厚さ100 μmのポリエステ 層をロールコート法により形成した。コート量はプライ  
ルフィルム (東レ製、ルミラー) の透明基材シートに、 マー層が7.0 g/m<sup>2</sup>、中間層が2.0 g/m<sup>2</sup>、受  
基材側から順に下記組成のプライマー層、中間層、受容 50 容層が3.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥時)である。

9

10

## プライマー層

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体(1000A、電気化学工業社製) 20重量部

トルエン

40重量部

メチルエチルケトン

40重量部

## 中間層

ポリエステル樹脂系(MD-1200、東洋紡績社製)

30重量部

水

70重量部

## 受容層形成用組成物6

ポリエステル樹脂(パイロン200、東洋紡績社製)

50重量部

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体(VAGH、ユニオンカーバイド社製)

50重量部

アミノ変性シリコーン(KF-393、信越化学工業社製)

3重量部

エポキシ変性シリコーン(X-22-343、信越化学工業社製)

3重量部

ステアリン酸(炭素数18、沸点232℃、融点72℃)

5重量部

キレート硬化剤(オルガチックスTC-100、松本交商社製)

5重量部

トルエン

300重量部

メチルエチルケトン

300重量部

イノプロパノール

30重量部

【0027】(実施例8) 基材として、ポリプロピレン系合成紙(ユボFPG150、王子油化合成紙(株)製)を使用した他は、実施例1と同様にして熱転写受像シートを形成した。

\*ルフィルム(東レ製、ルミラー)の透明基材シートに、下記の組成物からなる受容層を、ロールコート法により形成した。コート量は、3.5g/m<sup>2</sup>(乾燥時)である。

【0028】(比較例1) 厚さ100μmのポリエステル\*

## 受容層形成用組成物7

ポリエステル樹脂(パイロン200、東洋紡績社製)

50重量部

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体(VAGH、ユニオンカーバイド社製)

50重量部

アミノ変性シリコーン(KF-393、信越化学工業社製)

3重量部

エポキシ変性シリコーン(X-22-343、信越化学工業社製)

3重量部

トルエン

300重量部

メチルエチルケトン

300重量部

【0029】(比較例2) 厚さ100μmのポリエステルルフィルム(東レ製、ルミラー)の透明基材シートに、下記の組成物からなる受容層を、ロールコート法により※

※形成した。コート量は、3.5g/m<sup>2</sup>(乾燥時)である。

## 受容層形成用組成物8

ポリエステル樹脂(パイロン200、東洋紡績社製)

50重量部

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体(VAGH、ユニオンカーバイド社製)

50重量部

アミノ変性シリコーン(KF-393、信越化学工業社製)

3重量部

エポキシ変性シリコーン(X-22-343、信越化学工業社製)

3重量部

キレート硬化剤(オルガチックスTC-100、松本交商社製)

5重量部

トルエン

300重量部

メチルエチルケトン

300重量部

【0030】(比較例3) 基材として、ポリプロピレン系合成紙(ユボFPG150、王子油化合成紙(株)製)を使用した他は、比較例1と同様にして熱転写受像シートを形成した。

ーマルヘッドにて加熱をおこなった。加熱条件は、印加電圧12v、パルス幅を2~32msec(2msec各)の条件で記録を行い、Y、M、Cの3色を重ね合わせ、下記表1の結果を得た。

【0031】前記の本発明および比較例の熱転写受像シートと、市販の熱転写シートとを、それぞれの染料受像面と染料面とを重ね合わせ、熱転写シートの裏面からサ

【0032】尚、下記表1に示した各性能の評価方法は以下の通りおこなった。

(1) 印画濃度

11

各画像の透過濃度の最高値をマクベス濃度計TR-924で測定した。ただし、実施例8と比較例3は反射濃度の最高値をマクベス濃度計RD-918で測定した。

(2) 感度 (相対値)

各画像の12階調目の透過濃度をマクベス濃度計TR-924で測定し、実施例1を1.00として相対値で示した。ただし、実施例8と比較例3は、12階調目の反射濃度をマクベス濃度計RD-918で測定し、実施例8を1.00として相対値で示した。

【0033】

10

【表1】

	印画濃度	感度
実施例1	2.3	1.00
2	2.3	1.00
3	2.3	0.85
4	2.5	0.90
5	2.6	1.20
6	2.3	1.10
7	2.5	1.10
8	2.8	1.00
比較例1	2.1	0.90
2	1.9	0.70
3	2.5	0.90

20

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、受容層中の脂肪酸の働きにより、クッション性の悪い基材や受容層を使用した際にも、感度が落ちることなく、高濃度な画像を得ることができ、また、保存時の耐久性も向上するため、長期保存に耐えうる鮮明なカラー画像形成物を得ることができる。